

Determinação de naftalenos policlorados em matrizes sólidas e aquosas

Os **naftalenos policlorados (PCNs)** são classificados como **Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)** - substâncias tóxicas caracterizadas pela sua longa persistência no ambiente e tendência para se bioacumularem em organismos vivos. Consequentemente, os POPs em geral, incluindo os PCNs, são regulamentados pelo Regulamento (UE) 2019/1021 relativo aos POPs.

Os laboratórios ALS oferecem serviços analíticos para a determinação destes compostos em várias amostras ambientais.



Figura 1: Imagem ilustrativa

Introdução aos PCNs

Os PCNs são uma classe de compostos em que os átomos de hidrogénio são substituídos por átomos de cloro no anel de naftaleno.

No total, foram identificados 75 congéneres de acordo com o número e a posição dos átomos de cloro (posições 1 a 8), cuja fórmula geral é $C_{10}H_8-nCl_n$. Os congéneres individuais diferenciam-se pelo seu grau de cloração e propriedades físico-químicas. Devido à sua persistência e toxicidade, os PCNs são considerados contaminantes ambientais significativos.

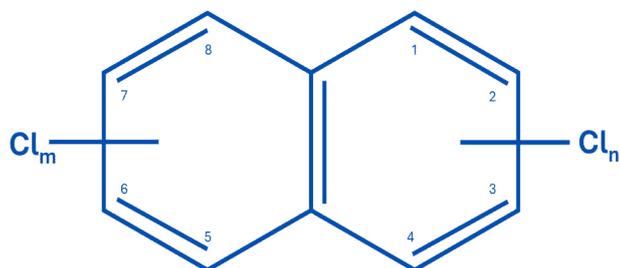


Figura 2: Estrutura geral dos naftalenos policlorados

Os PCNs partilham muitas propriedades químicas com os **bifenilos policlorados (PCBs)**, tais como elevada estabilidade química e térmica, baixa inflamabilidade e lipofilia. Estas características tornaram os PCNs atraentes para uma vasta gama de aplicações industriais ao longo do século XX.

Os PCNs foram sintetizados pela primeira vez em 1833 e foram utilizados comercialmente desde o início do século XX até à década de 1980.

Devido à sua elevada estabilidade térmica, hidrofobicidade e inércia, os PCNs eram utilizados como fluidos dielétricos em condensadores, materiais isolantes para fios e cabos, conservantes de madeira, retardantes, aditivos para óleo de motor e como matéria-prima para a produção de corantes.

A produção estimada de PCNs técnicos era de 150.000 a 400.000 toneladas. A fabricação histórica e o descarte inadequado representam fontes significativas de contaminação ambiental. Além disso, os PCNs são formados como subprodutos não intencionais em vários processos industriais, tais como a incineração de resíduos sólidos urbanos, a sinterização de minério de ferro, a fundição secundária de cobre e outras operações metalúrgicas. Embora a produção e utilização de PCNs sejam agora rigorosamente regulamentadas ou proibidas, o legado da produção inicial e as libertações não intencionais atuais resultaram na sua deteção em vários meios ambientais e nos alimentos.

Como os PCNs são altamente resistentes à degradação química e biológica, eles persistem nos solos, sedimentos, água e atmosfera por décadas. Sua baixa solubilidade em água e alta afinidade por solventes orgânicos permitem que eles se bioacumulem em organismos vivos e se biomagnifiquem na cadeia alimentar. Os PCNs menos clorados (mono- ou dicloronaftalenos) são normalmente líquidos oleosos encontrados na fase de vapor, enquanto os congéneres altamente clorados (tais como hexa-, hepta- ou octacloronaftalenos) são sólidos cerosos que tendem a aderir às partículas e a acumular-se nos sedimentos.

Riscos para a saúde humana associados aos PCNs

A exposição aos PCNs tem sido associada a vários efeitos adversos para a saúde, tais como neurotoxicidade, hepatotoxicidade, supressão imunológica e perturbação endócrina, que podem causar problemas reprodutivos e de desenvolvimento. Os PCNs mais clorados, particularmente o hexacloronaftaleno, são especialmente tóxicos e podem agir de forma semelhante às dioxinas. Devido à sua persistência, toxicidade e bioacumulação, os PCNs foram adicionados à Convenção de Estocolmo em 2015.

A quantificação precisa das emissões de PCNs é essencial para uma gestão eficaz das políticas e dos riscos. Embora os inventários globais sejam limitados, estudos recentes identificam fontes importantes, incluindo a produção de ferro e aço, a incineração de resíduos e as indústrias de metais não ferrosos. Novos inventários globais de emissões, utilizando métodos de modelagem e análise do transporte atmosférico, são cruciais para compreender a distribuição dos PCNs e orientar estratégias de redução direcionadas para minimizar os riscos ambientais e à saúde.

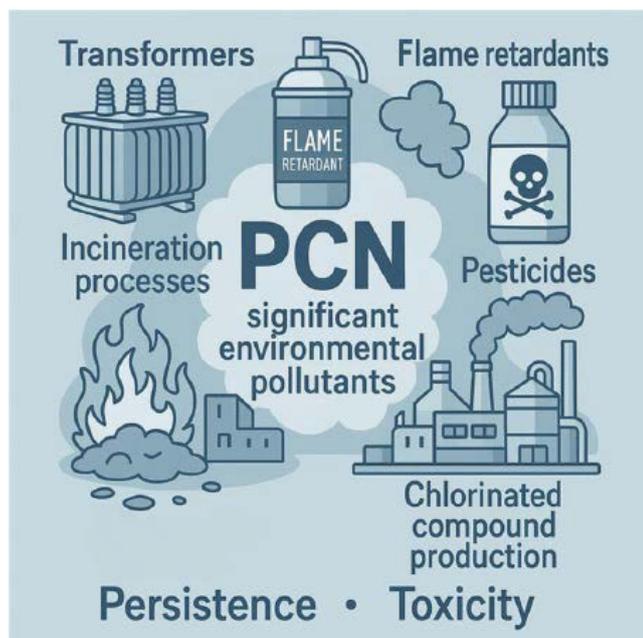


Figura 3: Fontes de PCNs no ambiente

Determinação de PCNs nos laboratórios ALS

Na ALS, utilizamos métodos analíticos modernos para a determinação de PCNs, que abrange a determinação de grupos clorados, desde monocloronaftalenos a octaclorofalenos e, se necessário, congêneres selecionados (Tabela 1) em resíduos, matrizes aquosas e sólidas.

Tabela 1: Lista dos compostos PCNs analisados pelos Laboratórios ALS

Analitos-alvo		
Congêneres e sua identificação		Grupo cloro-homólogo
1-Cloronaftaleno	PCN #1	Mono-CN
1,4-Dicloronaftaleno	PCN #5	Di-CN
1,4,6-Tricloronaftaleno	PCN #24	Tri-CN
2,3,6,7-Tetracloronaftaleno	PCN #48	Tetra-CN
1,2,3,6,7-Pentacloronaftaleno	PCN #54	Penta-CN
1,2,4,5,7,8-Hexacloronaftaleno	PCN #72	Hexa-CN
1,2,3,4,5,6,7-Heptacloronaftaleno	PCN #73	Hepta-CN
Octacloronaftaleno	PCN #75	Octa-CN

Para esses fins utilizamos cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (GCHRMS) ou cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa em tandem com um triplo quadrupolo (GC-MS/MS). Ambas as técnicas utilizam ionização de elétrons e são baseadas no método de diluição isotópica utilizando padrões marcados com isótopos, garantindo alta precisão e confiabilidade dos resultados. O método desenvolvido atinge os limites de quantificação definidos pelo Regulamento (UE) 2019/1021 relativo aos poluentes orgânicos persistentes, tornando-o adequado para a comparação dos resultados com os limites estabelecidos legislativamente.



Figura 4: Instrumentação GC/MS/MS (QqQ) utilizada para análises de PCNs

Referências

Technical specification ISO/TS 16780.

Regulation EU 2019/1021 on persistent organic pollutants.

Alwyn R. Fernandes, Anna Kilanowicz, Joanna Stragierowicz, Michał Klimczak, Jerzy Falandysz: The toxicological profile of polychlorinated naphthalenes (PCNs), Science of The Total Environment 837 (2022) DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.155764.